

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003209

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-049826
Filing date: 25 February 2004 (25.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09.3.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 4 9 8 2 6

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

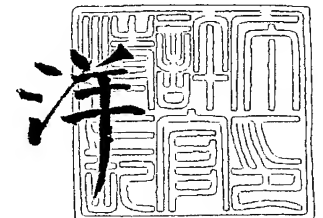
J P 2 0 0 4 - 0 4 9 8 2 6

出 願 人
Applicant(s): 関西ペイント株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 11301
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
 内
 【氏名】 小嶋 大輔
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
 内
 【氏名】 樋口 貴祐
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社
 内
 【氏名】 今井 玄児
【特許出願人】
 【識別番号】 000001409
 【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社
 【代表者】 世羅 勝也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000550
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ポリイソシアネート化合物（a）、カルボキシル基含有ポリオール（b）、水酸基含有不飽和化合物（c）及び必要に応じてポリオール（d）とを反応させてなるカルボキシル基含有不飽和樹脂（A）を必須成分として含有することを特徴とする光導波路用光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

ポリイソシアネート化合物（a）が、分子中に芳香族環を含むポリイソシアネート化合物である請求項 1 に記載の光導波路用光硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

水酸基含有不飽和化合物（c）が、1 分子中に 1 個の水酸基と 1 個の不飽和基を含有する不飽和化合物（c-1）である請求項 1 に記載の光導波路用光硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

水酸基含有不飽和化合物（c）が、1 分子中に 1 個の水酸基と 2 個以上の不飽和基を含有する不飽和化合物（c-2）である請求項 1 に記載の光導波路用光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

水酸基含有不飽和化合物（c）が、1 分子中に 2 個以上の水酸基と 1 個の不飽和基を含有する不飽和化合物（c-3）である請求項 1 に記載の光導波路用光硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

水酸基含有不飽和化合物（c）が、1 分子中に 2 個以上の水酸基と 2 個以上の不飽和基を含有する不飽和化合物（c-4）である請求項 1 に記載の光導波路用光硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

ポリオール（d）が、分子中に芳香族環を含むポリオールである請求項 1 に記載の光導波路用光硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかに記載の光導波路用光硬化性樹脂組成物によって形成されることを特徴とする光導波路形成用光硬化性ドライフィルム。

【請求項 9】

ドライフィルムの軟化温度が 0℃～300℃である請求項 8 に記載の光導波路形成用光硬化性ドライフィルム。

【請求項 10】

下部クラッド層（A）、コア層（B）及び上部クラッド層（C）とで構成される光導波路であって、これら層の少なくとも 1 層が請求項 1～7 のいずれかに記載の光導波路用光硬化性樹脂組成物又は請求項 8 又は 9 に記載の光導波路形成用光硬化性ドライフィルムで形成されてなることを特徴とする光導波路。

【書類名】明細書

【発明の名称】光導波路用光硬化性樹脂組成物、光導波路形成用光硬化性ドライフィルム及び光導波路

【技術分野】

【0001】

本発明は、光導波路に適した光導波路用光硬化性樹脂組成物、光導波路形成用光硬化性ドライフィルム及びこれらのものを使用して得られる光導波路に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、光通信システムやコンピュータにおける情報処理の大容量化および高速化の要求から、光の伝送媒体として光導波路が注目されている。このような光導波路としては、石英系導波路が代表的であるが、特殊な製造装置が必要であると共に、製造時間が長くなるなどの問題があった。

上記石英系導波路の製造方法に換えて上記したような問題点が少ないことから有機高分子系光導波路が、近年、注目されている。このものとして、例えば、分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和基と少なくとも1個のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂（A）と希釈剤（B）と光重合開始剤（C）を含有する液状の光導波路用樹脂組成物を塗装し、被膜形成し、次いで光照射を行ったものが公知である（特許文献1）。

【0003】

【特許文献1】特開2003-149475号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載の光導波路用樹脂組成物は、実質的にはエチレン性不飽和基含有カルボン酸樹脂が、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸と任意成分として、分子中に1個のカルボン酸と2個の水酸基を有する化合物の反応物と多塩基酸無水物の反応物を使用したものである。該反応物は製造工程が複雑であること、分子中に確実に不飽和基とカルボキシル基が導入できないこと、光導波路の加工性、物理的性質などに劣っているといった問題点があった。また、このものから形成される光導波路は上記した如く加工性や物理的性質に劣るため、特にドライフィルムとして不適であった。

【0005】

本発明は、特に光導波路に必要な特性を備えた光導波路用光硬化性樹脂組成物、光導波路用光硬化性ドライフィルム、これらのものから得られる光導波路を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係わる光導波路用光硬化性樹脂組成物は、ポリイソシアネート化合物（a）、カルボキシル基含有ポリオール（b）、水酸基含有不飽和化合物（c）及び必要に応じてポリオール（d）とを反応させてなるカルボキシル基含有不飽和樹脂（A）を必須成分として含有することの特徴としている。

【0007】

本発明に係わる光導波路用光硬化性樹脂組成物は、ポリイソシアネート化合物（a）が、分子中に芳香族環を含むポリイソシアネート化合物である。

【0008】

本発明に係わる光導波路用光硬化性樹脂組成物において、水酸基含有不飽和化合物（c）として、1分子中に1個の水酸基と1個の不飽和基を含有する不飽和化合物（c-1）、1分子中に1個の水酸基と2個以上の不飽和基を含有する不飽和化合物（c-2）、1分子中に2個以上の水酸基と1個の不飽和基を含有する不飽和化合物（c-3）、1分

子中に2個以上の水酸基と2個以上の不飽和基を含有する不飽和化合物(c-4)から選ばれる1種以上のものが好ましい。

【0009】

本発明に係わる光導波路用光硬化性樹脂組成物は、ポリオール(d)が、分子中に芳香族環を含むポリオールである。

【0010】

本発明に係わる光導波路形成用光硬化性ドライフィルムは、本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物によって形成されることを特徴としている。

【0011】

本発明に係わる光導波路形成用光硬化性ドライフィルムは、ドライフィルムの軟化温度が0℃～300℃である。

【0012】

本発明に係わる光導波路は、下部クラッド層(A)、コア層(B)及び上部クラッド層(C)で構成される光導波路であって、これら層の少なくとも1層が本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物又は本発明の光導波路形成用光硬化性ドライフィルムで形成されてなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明光導波路用光硬化性樹脂組成物を構成するカルボキシル基含有不飽和樹脂は、ポリイソシアネート化合物とカルボキシル基含有ポリオール、水酸基含有不飽和化合物を反応させることにより簡単に製造できる。イソシアネートと水酸基との反応を利用しているので反応性が高く確実に水酸基や不飽和基を樹脂中に導入できる。イソシアネート基と水酸基との反応によりウレタン結合を有する樹脂が得られるので加工性、機械的特性などの優れ、特にドライフィルムに適している。芳香族環を有するポリイソシアネート化合物を使用すると更に反応性が高く、また、屈折率の高いコア層が形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明に係わる光導波路用光硬化性樹脂組成物は、ポリイソシアネート化合物(a)、カルボキシル基含有ポリオール(b)、水酸基含有不飽和化合物(c)及び必要に応じてポリオール(d)とを反応させてなるカルボキシル基含有不飽和樹脂(A)を必須成分として含有するものである。

【0015】

ポリイソシアネート化合物(a):

該ポリイソシアネート化合物は分子中にカルボキシル基を導入する化合物と分子末端に光重合性不飽和基を導入する化合物とを結合させるために使用するものである。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族系ポリイソシアネート、芳香族系ポリイソシアネート、脂環式系ポリイソシアネート、その他ポリイソシアネートが挙げられる。

【0016】

脂肪族系ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート等、脂環式系ポリイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4- (又は-2,6-) ジイソシアネート、1,3- (又は1,4-) ジ(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネートなど; 芳香族系ポリイソシアネート化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネ

ート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、(m-又はp-)フェレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナトフェニル)スルホン、イソプロピリデンビス(4-フェニルイソシアネート)；その他のポリイソシアネート類としては、例えば、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネートなどの3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる量のポリイソシアネート化合物を反応させてなる付加物、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)などのビュレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物などが挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせ使用することができる。

これらの化合物のなかでも、特に芳香族系ジイソシアネート化合物は現像処理を行う場合にはアルカリ現像液に対して加水分解し難くアルカリ性現像液に対して抵抗力の大きな光硬化層を形成することができ、しかも被膜自体が強靱な光導波路が形成できる。

また、芳香族ジイソシアネート化合物は、特に屈折率の高いコア層を形成することができるのでこのものを使用することが好ましい。

【0017】

カルボキシル基含有ポリオール (b) :

該カルボキシル基含有ポリオール (b) は、分子中にカルボキシル基を導入することにより光重合性組成物の水分散化物が得られ、またアルカリ現像処理により未照射レジスト被膜部の除去が可能となる。

【0018】

該カルボキシル基含有ポリオール (b) としては、分子中に1個以上のカルボキシル基と2個以上の水酸基を含有する化合物を使用することができる。具体的には、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸、あるいは、トリオール化合物と酸無水物化合物の反応によって得られる半エステル化合物、ジメチルスルフォイソフタル酸ナトリウムとグリコール類をグリコール類過剰の条件下でエステル交換反応させることによって得られるスルフォネートジオール化合物等が挙げられ、これらの化合物は1種もしくは2種以上組み合わせ使用してもよい。

【0019】

水酸基含有不飽和化合物 (c) :

該化合物の不飽和基としては、光によりラジカル重合反応して架橋構造を形成する不飽和基であり、従来から公知の不飽和基を包含する。該不飽和基の中でも特に(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0020】

水酸基含有不飽和化合物 (c) が、1分子中に1個の水酸基と1個の不飽和基を含有する不飽和化合物 (c-1) としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせ使用することができる。

【0021】

水酸基含有不飽和化合物 (c) が、1分子中に1個の水酸基と2個以上の不飽和基を含有する不飽和化合物 (c-2) としては、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジグリセ

リントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0022】

水酸基含有不飽和化合物 (c) が、1分子中に2個以上の水酸基と1個の不飽和基を含有する不飽和化合物 (c-3) としては、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、ジグリセリンモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート、ソルビトールモノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0023】

水酸基含有不飽和化合物 (c) が、1分子中に2個以上の水酸基と2個以上の不飽和基を含有する不飽和化合物 (c-4) としては、ジグリセリンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ソルビトールジ (メタ) アクリレート、ソルビトールトリ (メタ) アクリレート、ソルビトールテトラ (メタ) アクリレート、ソルビトールペンタ (メタ) アクリレート、ジグリシジルエーテル化合物類の (メタ) アクリル酸付加物 (ビスフェノールAグリシジルエーテルの (メタ) アクリル酸付加物など) 等が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0024】

ポリオール (d) :

該ポリオール (d) としては、分子中に2個以上の水酸基を含有する化合物を使用することができる。ポリオール (d) として、例えば、脂肪族系ポリオール、芳香族系ポリオール、脂環式系ポリオール、その他ポリオールが挙げられる。

具体的には、例えば、脂肪族系ポリオールとして、例えば、(ポリ) メチレングリコール、(ポリ) エチレングリコール、(ポリ) プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、3-メチル-1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジメチルトリメチレングリコール、3-メチル-4, 3-ペンタンジオール、3-メチル-4, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、グリセロールなど、脂環式系ポリオールとして、例えば、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ビスフェノールB、水添ビスフェノールA、ビスフェノールB、又は水添ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物、芳香族系ポリオールとして、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールA、ビスフェノールB又はビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。上記したアルキレンオキサイドとしては、例えば、メチレンオキサイド、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどが挙げられる。上記したポリオールは1種もしくは2種以上組合わせて使用することができる。

上記したポリオールの中でも、特に、芳香族系ポリオールを使用することにより屈折率の高いコア層を形成することができるのでこのものを使用することが好ましい。

【0025】

本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物は、一般のポリウレタン樹脂と同様の公知の方法により製造することができる。即ち、カルボキシル基含有ポリオール (b) 及びポリイ

ソシアネート化合物 (a) とをイソシアネート基が過剰 (例えば、イソシアネート基/水酸基=約 2.0~1.1 モル比、好ましくは約 2.0~1.2 モル比) になるように配合したものをイソシアネート基と水酸基とを付加反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート化合物を製造し、次いでこのものに水酸基含有不飽和化合物 (c) を、例えば、イソシアネート基/水酸基=約 0.8~1.0 モル比、好ましくは約 0.9~1.0 モル比になるように配合したものを付加反応させることにより、上記カルボキシル基は、反応させる前に、予め、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール等によりエステル化してブロックしておき、次いで反応後にこの低級アルコールを加熱により除去しカルボキシル基を再生することもできる。

【0026】

また、ポリオール (d) を使用する場合には、ポリオール (d)、カルボキシル基含有ポリオール (b) 及びポリイソシアネート化合物 (a) とをイソシアネート基が過剰 (例えば、イソシアネート基/水酸基=約 2.0~1.1 モル比、好ましくは約 2.0~1.2 モル比) になるように配合したものをイソシアネート基と水酸基とを付加反応させて、カルボキシル基含有イソシアネート化合物を製造し、次いでこのものに水酸基含有不飽和化合物 (c) を、例えば、イソシアネート基/水酸基=約 0.8~1.0 モル比、好ましくは約 0.9~1.0 モル比になるように配合したものを付加反応させることにより、上記カルボキシル基は、反応させる前に、予め、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール等によりエステル化してブロックしておき、次いで反応後にこの低級アルコールを加熱により除去しカルボキシル基を再生することもできる。

また、上記した方法以外にも、予め、カルボキシル基含有ポリオール (b)、水酸基含有不飽和化合物 (c)、及び必要に応じてポリオール (d) を混合し、次いでポリイソシアネート化合物 (a) と反応させることも可能である。

【0027】

イソシアネート基と水酸基との付加反応は、例えば、反応系の温度は通常 50~150℃であるが、ラジカル重合性不飽和基の重合を防ぐため 100℃以下が好ましく、必要に応じて、ウレタン化反応触媒を使用するとよい。ウレタン化反応触媒としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート等の有機錫化合物がある。またポリウレタン樹脂の製造には必要に応じて有機溶剤を利用できる。これら有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

【0028】

本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物は、光により硬化する組成物であって、その光とは電子線、紫外線、可視光線等の活性エネルギー線を意味する。また、紫外線、可視光線を照射して架橋させる場合には、光重合開始剤及び必要に応じて光増感剤を配することができる。

【0029】

光ラジカル重合開始剤としては、従来から公知のものを使用することができる。このものとしては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルキサントン、チオキサントン、アントラキノンなどの芳香族カルボニル化合物；アセトフェノン、プロピオフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 α , α' -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルアセトフェノン、ジアセチルアセトフェノン、アセトフェノンなどのアセトフェノン類；ベンズイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、3, 3', 4, 4'-テトラ (*t*-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノンなどの有機過氧化物；ジフェニルヨードブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライドなどのジフェニルハロニウム塩；四臭化炭素、クロロホルム、ヨードホルムなどの有機ハロゲン化合物；3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2, 4, 6-トリス (トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンベンズアントロンなどの複素環式及び多環式化合物；2, 2'-

アゾ(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物;鉄-アレン錯体(ヨーロッパ特許152377号公報参照);チタノセン化合物(特開昭63-221110号公報参照)、ビスイミダゾール系化合物;N-アリールグリシジル系化合物;アクリジン系化合物;芳香族ケトン/芳香族アミンの組み合わせ;ペルオキシケタール(特開平6-321895号公報参照)等が挙げられる。上記した光ラジカル重合開始剤の中でも、ジ-*t*-ブチルジパーオキシイソフタレート、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、鉄-アレン錯体及びチタノセン化合物は架橋もしくは重合に対して活性が高いのでこのものを使用することが好ましい。

【0030】

また、商品名としては、例えば、イルガキュア651(チバスペシャリテイケミカルズ社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、イルガキュア184(チバスペシャリテイケミカルズ社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、イルガキュア1850(チバスペシャリテイケミカルズ社製、商品名、アセトフェノン系光ラジカル重合開始剤)、イルガキュア907(チバスペシャリテイケミカルズ社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤)、イルガキュア369(チバスペシャリテイケミカルズ社製、商品名、アミノアルキルフェノン系光ラジカル重合開始剤)、ルシリンTPO(BASF社製、商品名、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド)、カヤキュアDETXS(日本化薬(株)社製、商品名)、CGI-784(チバスペシャリテイケミカルズ社製、商品名、チタン錯体化合物)などが挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

光増感色素としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、3,4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等の色素が挙げられる。これらのものは1種もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。ボレート系光増感色素としては、例えば、特開平5-241338号公報、特開平7-5685号公報及び特開平7-225474号公報等に記載のものが挙げられる。

【0031】

本発明光導波路用光硬化性樹脂組成物において、上記した以外に必要なに応じて、ポリエポキシドを配合することができる。

該ポリエポキシドとしては、ビスフェノール類とエピクロロヒドリンまたは β -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシドとの反応により得られたビスフェノール型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂、リン化合物を化学反応させたリン変性ビスフェノール型エポキシ樹脂、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂を水添して得られる脂環式エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂にハロエポキシドを反応させて得られるノボラック型エポキシ樹脂;フタル酸、ダイマー酸などの多塩基酸類およびエピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂;ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミン類とエピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂;オレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノール類とエピクロロヒドリンを反応させて得られるビスフェニル型エポキシ樹脂などがあげられる。

【0032】

該ポリエポキシドの中でも、光導波路に必要な耐熱性の改良効果が大きいビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などを配合することが好ましい。

【0033】

本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物には、必要なに応じて、上記した以外の不飽和

化合物、密着促進剤類、ハイドロキノン、2、6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、N、N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等の重合禁止剤類、飽和樹脂、不飽和樹脂、(不飽和基含有) ビニル重合体等の有機樹脂微粒子、着色顔料、体質顔料等の各種顔料類、酸化コバルト等の金属酸化物類、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、トリクレジルホスフェート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の可塑剤、ハジキ防止剤、流動性調整剤等を含有することができる。

【0034】

その他の不飽和化合物としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を好ましくは1~4個有する化合物であって、露光した際に付加重合することにより露光部の不溶化をもたらす単量体、2量体、3量体及びその他のオリゴマーが挙げられる。かかる化合物の具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラ以上のポリ(4~16)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)(アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストリールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジイタコネート、エチレングリコールジマレエート、ハイドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシノールジ(メタ)アクリレート、ピロガロール(メタ)アクリレート、オリゴウレタンアクリレート、オリゴエポキシアクリレート、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。また、上記のエチレン性不飽和化合物は1種又は2種以上組合わせて用いることができる。

【0035】

これらのエチレン性不飽和化合物の使用量は、前記カルボキシル基含有不飽和樹脂(A) 100重量部あたり、一般に200重量部以下、好ましくは3~50重量部の範囲内とすることができる。

【0036】

飽和樹脂としては、光重合性組成物の溶解性(レジスト被膜のアルカリ現像液に対する溶解性や光硬化被膜の除去で使用する例えば強アルカリ液に対する溶解性の抑制剤)を抑制するために使用することができる。このものとしては、例えば、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、天然樹脂、合成ゴム、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂等が包含される。これらの樹脂は1種又は2種以上組合わせて用いることができる。

【0037】

不飽和樹脂としては、上記した樹脂において1分子中に平均約1~10個、特に約1~4個の不飽和基を含有するものが好ましい。

【0038】

これらの飽和もしくは不飽和樹脂の使用量は、前記カルボキシル基含有不飽和樹脂(A) 100重量部あたり、一般に200重量部以下、好ましくは3~50重量部の範囲内とすることができる。

また、その他必要に応じて、例えば、充填材、着色剤、レベリング剤、耐熱安定剤、変色防止剤、酸化防止剤、離型剤、表面処理剤、難燃剤、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、消泡剤、カップリング剤等を配合してもよい。

【0039】

本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物は、例えば、液状樹脂組成物(有機溶剤系、水性等)、ドライフィルムレジスト用として使用することができる。これらの中でも特にドライフィルムレジスト用として使用することが好ましい。

【0040】

有機溶剤型液状樹脂組成物としては、上記したカルボキシル基含有不飽和樹脂(A)を有機溶剤(ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類、芳香族炭化水素類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類など)に溶解もしくは分散して得られるものである。該組成物は光導波路を形成する基材にローラー、ロールコーター、スピンコーター、カー

テンロールコーター、スプレー、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷等の手段により塗布し、必要に応じてセッティングした後、乾燥することにより光導波路用膜を得ることができる。

【0041】

水性液状樹脂組成物としては、上記したカルボキシル基含有不飽和樹脂(A)を水に溶解もしくは分散することによって得られる。水性液状樹脂組成物の水溶化又は水分散化は、カルボキシル基含有不飽和樹脂(A)中のカルボキシル基をアルカリ(中和剤)で中和することによって行われる。

【0042】

上記したアルカリ中和剤としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルアミノエタノール、シクロヘキシルアミン、アンモニアなどが使用できる。中和はカルボキシル基1当量当たり、一般に、0.2~1.0当量、特に0.3~0.8当量が好ましい。ドライフィルムは、例えば、ベースフィルム上に、上記した水性もしくは有機溶剤型液状樹脂組成物をロールコータ、ブレードコータ、カーテンフローコータ等を使用して塗布し、乾燥して光導波路用被膜(乾燥膜厚約 $1\mu\text{m}$ ~ 2mm 、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ ~ 1mm)のドライフィルムを作成することができる。

【0043】

得られたドライフィルムは、ベースフィルム層を剥離するかもしくは剥離を行わないで、必要に応じて光導波路が形成されるように、可視光で露光し、硬化させ、ベースフィルム層がある場合にはこのものを剥離し、ない場合にはこのものを光導波路用として使用することができる。また、このドライフィルムをコア層として作成するには、このドライフィルムを現像処理することによりコア層を形成することができる。また、ドライフィルムにおいて、必要に応じてカバーコート層を設けることができる。該カバーコート層は、ドライフィルム上に塗装して形成してもよいし、ドライフィルム上に貼り付けてもよい。本発明の光導波路用硬化性樹脂組成物によって形成されるドライフィルムの軟化温度は 0°C ~ 300°C 、好ましくは 10°C ~ 150°C の範囲がよい。ドライフィルムの軟化温度が 0°C 未満になると、一般的にドライフィルムを基材に貼付けの際にドライフィルムを加熱して貼付けを行うが、この加熱により、ドライフィルムが軟化し、べとつきが生じるため、貼付作業が著しく困難となったり、貼付後に泡を生じたりする。一方、 300°C 以上になると貼付自体ができず、ドライフィルムの転写が不可能となる。

【0044】

本明細書において、軟化温度(TMA)は、デュポン社製Thermomechanical Analyserを用いて 1mm 厚さシートの熱変形挙動により測定した。すなわちシート上に石英製針をのせ、荷重 49g をかけ、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温していき、針が 0.635mm 侵入した温度をTMAとした。

【0045】

光硬化に使用される光源としては、例えば、超高圧、高圧、中圧、低圧の水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、タングステン灯等が挙げられる。また、可視領域に発振線を持つ各種レーザーも使用することができる。なかでも、アルゴンレーザー(488nm)又はYAG-SHGレーザー(532nm)に発振線を持つレーザーが好ましい。

【0046】

本発明の光導波路は、下部クラッド層と、コア層と、上部クラッド層とを含み、これらの少なくとも1層が本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用光硬化性ドライフィルムで形成されてなる。

【0047】

即ち、本発明においては、全ての層を本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物で形成することも、また、全ての層を本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムで形成す

ることも、更に、本発明の樹脂組成物とドライフィルムを組合わせることも、更には、従来から公知の光導波路形成用の組成物やドライフィルムを一部組合わせて使用することも可能である。

【0048】

本発明において、下部クラッド層 (A) 及び上部クラッド層 (C) とコア層 (B) の屈折率差は 0.1% 以上であることが好ましい。具体的には、コア層 (B) の屈折率を、下部および上部クラッド層のいずれの屈折率よりも大きくすることが好ましい。したがって、波長 400~1,700 nm の光に対して、コア層 (B) の屈折率を 1.420~1.650 の範囲内の値とするとともに、下部クラッド層 (A) および上部クラッド層 (C) の屈折率をそれぞれ 1.400~1.648 の範囲内の値とすることが好ましい。屈折率の調整は、使用する樹脂の種類、添加剤及びこれらの配合量等を適宜選択することにより調整できる。

【0049】

屈折率は、アッペ屈折率計を用いて、波長 589 nm の光で測定した値である。本発明の光導波路において、下部クラッド層 (A)、上部クラッド層 (C)、およびコア層 (B) の厚さはそれぞれ特に制限されるものではないが、例えば、下部クラッド層 (A) の厚さを 1~200 μm 、コア層の厚さを 1~200 μm (B)、上部クラッド層 (C) の厚さを 1~200 μm の範囲内の値とすることが好ましい。また、コア層 (B) の幅についても特に限定されるものではないが、例えば、1~200 μm の範囲内の値とすることが好ましい。

【0050】

本発明の光導波路は、次の光導波路の作成方法に限定されるものではないが、特にコア層を本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物や本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムを用いて作成し、それ以外の上部又は下部のクラッド層を従来の熱硬化性樹脂、放射線硬化性ドライフィルムや放射線硬化性樹脂溶液によって作成することが特に好ましい。

以下、上記した方法について述べる。

【0051】

下部クラッド層 (A) :

下部クラッド層 (A) としては、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂など従来から公知の樹脂が使用できるが、特に本発明の光導波路用硬化性樹脂組成物や本発明の光導波路用硬化性樹脂組成物のドライフィルムを用いて下部クラッド層を形成することが好ましい。

【0052】

熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シロキサン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、オキセタン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリフェニルサルファイド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、PET 系樹脂、フェノールノボラック系樹脂、エチレンビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエーテルニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン・マレイミド共重合体、アラミド系樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルケトン系樹脂、シアナート系樹脂などが挙げられる。

【0053】

硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂などが挙げられる。活性エネルギー線硬化性樹脂を使用する場合には、被膜に全面照射させる。

【0054】

熱硬化性樹脂として、例えば、基体樹脂中の熱反応性官能基と該官能基と熱により反応する官能基を有する硬化剤との組合せや、N-メチロール基やN-アルコキシメチロール

基などの自己架橋タイプのいずれにおいても使用することができる。上記した熱による反応性官能基の組合わせとしては、例えば、カルボキシ基とエポキシ基（オキシラン基）、カルボン酸無水物とエポキシ基（オキシラン基）、アミノ基とエポキシ基（オキシラン基）、カルボキシ基と水酸基、カルボン酸無水物と水酸基、ブロック化されたイソシアネート基と水酸基、イソシアネート基とアミノ基などが挙げられる他、書籍：「架橋システムの開発と応用技術」（技術情報協会出版）に記載の硬化系であれば、いずれでも構わない。

【0055】

常温硬化性樹脂として、例えば、酸化硬化型不飽和樹脂、イソシアネート硬化型樹脂などが挙げられる。

【0056】

従来から公知の活性エネルギー線硬化性樹脂は、本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物以外の樹脂組成物であって、例えば、分子中に2個以上の開環重合可能な官能基含有化合物を必須成分とし、必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有するものや重合性不飽和化合物や不飽和樹脂及び必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有するものを使用することが特に好ましい。また、下記するネガ型活性エネルギー線性樹脂と同じものが使用できる。

上記樹脂を使用して下部クラッド層（A）を形成するには、上記した樹脂を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体を基材に塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去して下部クラッド層を形成することができる。また、溶媒を除去した下部クラッド層（A）もしくは溶媒を除去すると同時に、必要に応じて活性エネルギー線照射や加熱により樹脂を硬化や乾燥を行って、該層を形成することができる。

【0057】

また、上記した公知の樹脂組成物や本発明の樹脂組成物を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体をベースフィルムに塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去し、ベースフィルム表面にドライフィルム層を形成させて、ベースフィルムを剥離した後、ドライフィルムを光導波路用基材に熱圧着させながら貼付けて下部クラッド層（A）を形成することができる。また、ベースフィルム表面にドライフィルム層が形成された積層フィルムを光導波路用基材に熱圧着させながら貼付け、次いでベースフィルムを除去して光導波路用基材表面に下部クラッド層（A）を形成することもできる。

【0058】

ドライフィルム層は、光導波路用基材表面に貼付けられた後、必要に応じて活性エネルギー線照射や加熱により樹脂を硬化や乾燥を行って下部クラッド層を形成することができる。

【0059】

下部クラッド層（A）を形成する方法として、特にドライフィルムを使用して形成することが、環境保全、安全性、作業性などの点から特に好ましい。

【0060】

また、下部クラッド層（A）を構成する樹脂として、本発明の光導波路用硬化性樹脂組成物や本発明の光導波路用硬化性樹脂組成物のドライフィルムのものが、耐久性、耐熱性、加工性、光伝送特性の点から特に好ましい。

【0061】

コア層（B）：

コア層（B）は、下部クラッド層（A）の表面の一部に形成される。

【0062】

コア層（B）として、熱可塑性樹脂、活性エネルギー線性樹脂組成物など従来から公知の樹脂組成物を使用できるが、特に、本発明の光導波路用硬化性樹脂組成物や本発明の光導波路用硬化性樹脂組成物のドライフィルムを用いてコア層を形成することが好ましい。従来から公知の活性エネルギー線性樹脂組成物としては、本発明の光導波路用硬化性樹脂組成物や本発明のドライフィルム以外のものであって、例えば、従来から公知のネガ型活

性エネルギー線性樹脂組成物及びポジ型活性エネルギー線性樹脂組成物が挙げられる。該ネガ型活性エネルギー線性樹脂組成物としては、該樹脂組成物から形成される被膜が、紫外線、可視光線や熱線等のエネルギー線が照射された被膜箇所が硬化することにより現像液に不溶性となり、それによりコア層を形成することができるものであり、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には、例えば、分子中に 2 個以上の開環重合可能な官能基含有化合物を必須成分とし、必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有するものや重合性不飽和化合物や不飽和樹脂及び必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有するものを使用することが特に好ましい。

ポジ型活性エネルギー線性樹脂としては、該樹脂から形成される被膜が、紫外線、可視光線や熱線等のエネルギー線が照射された被膜箇所が分解することにより現像液による溶解性が異なり、それによりコア層を形成することができるものであれば、従来から公知のものを特に制限なしに使用することができる。

【0063】

ポジ型感エネルギー線性樹脂組成物として、ポジ型感光性樹脂としては、例えば、イオン形成基を有するアクリル樹脂等の基体樹脂にキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂を主成分とする組成物（特開昭61-206293号公報、特開平7-133449号公報等参照）、即ち照射光によりキノンジアジド基が光分解してケテンを経由してインデンカルボン酸を形成する反応を利用したナフトキノンジアジド感光系組成物：加熱によりアルカリ性現像液や酸性現像液に対して不溶性の架橋被膜を形成し、更に光線照射により酸基を発生する光酸発生剤により架橋構造が切断されて照射部がアルカリ性現像液や酸性現像液に対して可溶性となるメカニズムを利用したポジ型感光性組成物（特開平6-295064号公報、特開平6-308733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号公報、特開平7-146552号公報等参照）等が代表的なものとして挙げられる。

【0064】

光酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、樹脂を分解させるものであり、従来から公知のものを使用することができる。

【0065】

ポジ型感熱性樹脂としては、従来から公知のもの、例えば、感熱用樹脂、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物及び熱酸発生剤を含有してなるポジ型感熱性樹脂組成物が使用できる。このものとしては、例えば、特開平12-187326号公報のものが挙げられる。

【0066】

コア層（B）を形成するには、上記した従来から公知のものや本発明の樹脂組成物を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体を下部クラッド層（A）表面に塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去してコア層（B）となる樹脂被膜を形成し、次いで溶媒を除去し、コア層（B）が形成されるように活性エネルギー線照射を行い、次いで、ネガ型活性エネルギー線樹脂組成物や本発明の樹脂組成物を使用した場合には、非照射部分を、一方、ポジ型活性エネルギー線樹脂組成物を使用した場合には、照射部分を現像液により現像を行って、コア層（B）以外を構成する樹脂被膜を除去することによりコア層（B）を形成することができる。

【0067】

また、従来から公知の樹脂組成物や本発明の樹脂組成物を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体をベースフィルムに塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去し、ベースフィルム上にドライフィルムを形成し、ベースフィルムを剥離後、下部クラッド層（A）表面に熱圧着してコア層となるドライフィルムを積層する。また、ドライフィルムを下部クラッド層（A）表面に熱圧着した後、ベースフィルムを剥離することもできる。次いで、コア層（B）が形成されるように活性エネルギー線照射を行い、次いで、ネガ型活性エネルギー線樹脂組成物や本発明の樹脂組成物や本発明のドライフィルムを使用した場合には、非照射部分を、一方、ポジ型活性エネルギー線樹脂組成物を使用した場合には

、照射部分を現像液により現像を行って、コア層 (B) 以外を構成する樹脂被膜を除去することによりコア層 (B) を形成することができる。

【0068】

上部クラッド層 (C) :

上部クラッド層 (C) は、下部クラッド層 (A) 及びコア層 (B) の表面に硬化性樹脂組成物やドライフィルムを用いて上部クラッド層 (C) を形成させたものである。

上部クラッド層 (C) として、本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物、本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物のドライフィルム、従来から公知の上記熱硬化性樹脂、上記活性エネルギー線硬化性樹脂などを用いて形成することができる。

上部クラッド層 (C) は、上記した下部クラッド層 (A) の形成方法と同様の方法で形成できる。

具体的には、上部形成用樹脂を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体を基材に塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去して上部クラッド層を形成することができる。また、溶媒を除去した上部クラッド層 (C) もしくは溶媒を除去すると同時に、必要に応じて活性エネルギー線照射や加熱により樹脂を硬化や乾燥を行って、該層を形成することができる。

【0069】

また、上記した樹脂を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体をベースフィルムに塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去し、ベースフィルム表面にドライフィルム層を形成させて、ベースフィルムから剥離したドライフィルム層で上部クラッド層 (C) を形成することができる。また、ベースフィルム表面にドライフィルム層が形成された積層フィルムを基材に貼付け、ベースフィルムを除去して基材表面に上部クラッド層 (C) を形成することもできる。

【0070】

ドライフィルム層は、貼付け後、必要に応じて活性エネルギー線照射や加熱により樹脂を硬化や乾燥を行って該層を形成することができる。

【0071】

上部クラッド層 (C) を形成する方法として、特にドライフィルムを使用して形成する方法は、環境保全、安全性、作業性などの点から特に好ましい。

【0072】

また、上部クラッド層 (C) を構成する樹脂として、本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物や本発明の光導波路用光硬化性樹脂組成物を使用したドライフィルムが、耐久性、耐熱性、加工性、光伝送特性の点から特に好ましい。

本発明において、上部クラッド層 (C) は、下部クラッド層 (A) 及びコア層 (B) の表面に貼付けられる前のドライフィルムとして、軟化温度が 0°C ~ 300°C 、特に 10°C ~ 250°C の範囲が好ましい。

【0073】

ドライフィルムの軟化温度が上記した範囲を下回ると、ドライフィルムを基材に貼付ける際にドライフィルムを加熱して貼付けを行うが、この加熱により、ドライフィルムが軟化し、べと付を生じるため、貼付作業が著しく困難となったり、貼付後に泡を生じたりする。一方、上記した範囲の温度を超えると貼付自体が困難となり、ドライフィルムの転写が不可能となる。

【0074】

また、上部クラッド層 (C) を形成するドライフィルムの軟化温度は、コア層 (B) を形成する樹脂層の軟化温度よりも低いこと、好ましくは 10°C 以上低いことが好ましい。

【0075】

上部クラッド層 (C) の形成は、具体的には、コア部 (B) 及び下部クラッド層 (A) の表面と上部クラッド層 (C) (ドライフィルム) とが面接するように重ね、該ドライフィルムの軟化温度よりも 10°C 以上高い温度で常圧熱ロール圧着法、真空熱ロール圧着法、真空熱プレス圧着法等の圧着手法により、適当な熱と圧力をベースフィルム表面に加え

、そしてベースフィルムをドライフィルムから剥離しながら、ドライフィルムをコア部（B）及び下部クラッド層（A）に転写することにより、コア部（B）及び下部クラッド層（A）の表面に上部クラッド層を形成することができる。

【0076】

ドライフィルム層は、貼付け後、必要に応じて活性エネルギー線照射や加熱により樹脂を硬化や乾燥を行って上部クラッド層を形成することができる。

本明細書において、上記ベースフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、アラミド、カプトン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムの何れも使用できるが、特にポリエチレンテレフタレートフィルムを使用することが、コストおよびドライフィルムとしての良好な特性を得る上で最適であると言える。ベースフィルムの膜厚は、通常 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ 、特に $10\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の範囲内が好ましい。

【0077】

本明細書において、活性エネルギー線及び光線の種類としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等を用いることができる。具体的には、例えば、照射装置としては、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等を用いることが好ましい。照射量について特に制限されるものではないが、波長 $200 \sim 440\ \text{nm}$ 、照度 $1 \sim 500\ \text{mW}/\text{cm}^2$ の放射線を、照射量が $10 \sim 5,000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射して、露光することが好ましい。

【実施例】

【0078】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

光硬化性樹脂組成物（1）の製造

ジメチロールブタン酸 1 モルとトリレンジイソシアネート 2 モルとの反応物にトリメチロールプロパンジアクリレート 2 モルを付加させてなる光硬化性樹脂 100 g、重合開始剤（イルガキュア 907、商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製） 3 g、酢酸エチル 400 g を混合して光硬化性樹脂組成物（1）を得た。

【0079】

光硬化性樹脂組成物（2）の製造

ジメチロールブタン酸 1 モル、ポリエチレングリコール（数平均分子量 2000） 1 モル及びキシリレンジイソシアネート 3 モルの反応物にトリメチロールプロパンジアクリレート 2 モルを付加させてなる光硬化性樹脂 100 g、重合開始剤（イルガキュア 907、商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製、アミノアルキルフェノン系） 3 g、酢酸エチル 400 g を混合して光硬化性樹脂組成物（2）を得た。

【0080】

光硬化性樹脂組成物（3）の製造

メチルメタクリレート 40 g、ブチルアクリレート 40 g 及びアクリル酸 20 g を 110°C でラジカル反応させてアクリル樹脂溶液を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート 24 g、ヒドロキノン 0.12 g およびテトラエチルアンモニウムブロマイド 0.6 g を加えて、空気を吹き込みながら 110°C で 5 時間反応させて光硬化性樹脂を得た。次に、光硬化性樹脂（固形分） 100 g、重合開始剤（イルガキュア 907、商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製、アミノアルキルフェノン系） 3 g、酢酸エチル 400 g 上記した配合物を混合して光硬化性樹脂組成物（3）を得た。

【0081】

光硬化性樹脂組成物（4）の製造

メチルメタクリレート 40 g、スチレン 20 g、ブチルアクリレート 20 g 及びアクリル酸 20 g を 110°C でラジカル反応させてアクリル樹脂溶液を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート 24 g、ヒドロキノン 0.12 g およびテトラエチルアンモニウムブロマイド 0.6 g を加えて、空気を吹き込みながら 110°C で 5 時間反応さ

せて光硬化性樹脂を得た。次に、光硬化性樹脂（固形分） 100 g、重合開始剤（イルガキュア 907、商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製、アミノアルキルフェノン系） 3 g、酢酸エチル 400 g 上記した配合物を混合して光硬化性樹脂組成物（4）を得た。

【0082】

光硬化性ドライフィルム D-1 の作成

光硬化性樹脂組成物（1）をポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚 25 μm ）上にナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して光硬化性ドライフィルム D-1 を作成した。

【0083】

光硬化性ドライフィルム D-2 の作成

光硬化性樹脂組成物（2）をポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚 25 μm ）上にナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して光硬化性ドライフィルム D-2 を作成した。

【0084】

光硬化性ドライフィルム D-3 の作成

光硬化性樹脂組成物（3）をポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚 25 μm ）上にナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して光硬化性ドライフィルム D-3 を作成した。

【0085】

光硬化性ドライフィルム D-4 の作成

ジメチロールブタン酸 1 モルとトリレンジイソシアネート 2 モルとの反応物に 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート 2 モルを付加させてなる光硬化性樹脂 100 g、重合開始剤（イルガキュア 907、商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製、アミノアルキルフェノン系） 3 g、酢酸エチル 400 g を混合して光硬化性樹脂組成物を得た。次いで、このものをポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚 25 μm ）上にナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して光硬化性ドライフィルム D-4 を作成した。

【0086】

光硬化性ドライフィルム D-5 の作成

ジメチロールブタン酸 1 モルとトリレンジイソシアネート 2 モルとの反応物にペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート 2 モルを付加させてなる光硬化性樹脂 100 g、重合開始剤（イルガキュア 907、商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製、アミノアルキルフェノン系） 3 g、酢酸エチル 400 g を混合して光硬化性樹脂組成物を得た。次いで、このものをポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚 25 μm ）上にナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して光硬化性ドライフィルム D-5 を作成した。

【0087】

光硬化性ドライフィルム D-6 の作成

ジメチロールブタン酸 1 モルとトリレンジイソシアネート 2 モルとの反応物にジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート 2 モルを付加させてなる光硬化性樹脂 100 g、重合開始剤（イルガキュア 907、商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製、アミノアルキルフェノン系） 3 g、酢酸エチル 400 g を混合して光硬化性樹脂組成物を得た。次いで、このものをポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚 25 μm ）上にナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して光硬化性ドライフィルム D-6 を作成した。

【0088】

実施例 1

光導波路の形成

下部クラッド層の形成

光硬化性樹脂組成物 (3) をシリコン基板の表面上にスピンコート法により塗布し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の下部クラッド層を得た。

コア層の形成

次に光硬化性樹脂組成物 (1) を下部クラッド層の上にスピンコート法により塗布し、80℃で30分間乾燥させた。次に幅 30 μm のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、放射線硬化させた。次に放射線照射した樹脂組成物層を有する基板を 1.8% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH) からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅 30 μm のライン状パターンを有するコア層を形成した。

上部クラッド層の形成

上記したコア層と下部クラッド層との上面に、光硬化性樹脂組成物 (3) をシリコン基板の表面上にスピンコート法により塗布し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の上部クラッド層を得た。

【0089】

その結果：伝送損失は○、コア部窪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は△、作業性は△であった。

【0090】

実施例 2

光導波路の形成

下部クラッド層の形成

光硬化性ドライフィルム D-3 をシリコン基板の表面上に常圧熱ロール圧着法 (温度: 100℃) にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の下部クラッド層を得た。

コア層の形成

次に光硬化性ドライフィルム D-1 を下部クラッド層の上に常圧熱ロール圧着法 (温度: 100℃) にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。次に幅 30 μm のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、放射線硬化させた。次に放射線照射した樹脂組成物層を有する基板を 1.8% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH) からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅 30 μm のライン状パターンを有するコア層を形成した。

上部クラッド層の形成

上記したコア層と下部クラッド層との上面に、光硬化性ドライフィルム D-3 を常圧熱ロール圧着法 (温度: 100℃) にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の上部クラッド層を得た。

【0091】

その結果：伝送損失は○、コア部窪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は○、作業性は○であった。

【0092】

実施例 3

光導波路の形成

下部クラッド層の形成

光硬化性樹脂組成物 (2) をシリコン基板の表面上にスピンコート法により塗布し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の下部クラッド層を得た。

コア層の形成

次に光硬化性ドライフィルム D-1 を下部クラッド層の上に常圧熱ロール圧着法（温度：100℃）にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。次に幅 30 μm のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、放射線硬化させた。次に放射線照射した樹脂組成物層を有する基板を 1.8% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH）からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅 30 μm のライン状パターンを有するコア層を形成した。

【0093】

上部クラッド層の形成

上記したコア層と下部クラッド層との上面に、光硬化性ドライフィルム D-2 を常圧熱ロール圧着法（温度：100℃）にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の上部クラッド層を得た。

【0094】

その結果：伝送損失は○、コア部歪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は○、作業性は△であった。

【0095】

実施例 4

光導波路の形成

下部クラッド層の形成

光硬化性ドライフィルム D-2 をシリコン基板の表面上に常圧熱ロール圧着法（温度：100℃）にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の下部クラッド層を得た。

コア層の形成

次に光硬化性ドライフィルム D-1 を下部クラッド層の上に常圧熱ロール圧着法（温度：100℃）にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。次に幅 30 μm のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、放射線硬化させた。次に放射線照射した樹脂組成物層を有する基板を 1.8% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH）からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅 30 μm のライン状パターンを有するコア層を形成した。

上部クラッド層の形成

上記したコア層と下部クラッド層との上面に、光硬化性ドライフィルム D-2 を常圧熱ロール圧着法（温度：100℃）にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の上部クラッド層を得た。

【0096】

その結果：伝送損失は○、コア部歪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は○、作業性は○であった。

【0097】

実施例 5

実施例 4 において、コア層の形成用光硬化性ドライフィルム D-1 に代えて形成用光硬化性ドライフィルム D-4 を使用した以外は実施例 4 と同様にして、光導波路を作成した。

【0098】

その結果：伝送損失は○、コア部歪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は○、作業性は○であった。

【0099】

実施例 6

実施例 4 において、コア層の形成用光硬化性ドライフィルム D-1 に代えて形成用光硬化

性ドライフィルムD-5を使用した以外は実施例4と同様にして、光導波路を作成した。

【0100】

その結果：伝送損失は○、コア部窪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は○、作業性は○であった。

【0101】

実施例7

実施例4において、コア層の形成用光硬化性ドライフィルムD-1に代えて形成用光硬化性ドライフィルムD-6を使用した以外は実施例4と同様にして、光導波路を作成した。

【0102】

その結果：伝送損失は○、コア部窪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は○、作業性は○であった。

【0103】

実施例8

光導波路の形成

下部クラッド層の形成

光硬化性樹脂組成物(3) 100g(固形分)とエピコートEP-828EL(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名) 10gとの配合物をシリコン基板の表面上にスピンコート法により塗布し、波長365nm、照度10mW/cm²の紫外線を100秒間照射して、厚さ40μmの下部クラッド層を得た。次いで、150℃で60分間加熱して熱硬化させた。

コア層の形成

次に光硬化性樹脂組成物(1) 100g(固形分)とエピコートEP-828EL(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名) 10gとの配合物を下部クラッド層の上にスピンコート法により塗布し、80℃で30分間乾燥させた。次に幅30μmのライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度10mW/cm²の紫外線を100秒間照射して、放射線硬化させた。次に放射線照射した樹脂組成物層を有する基板を1.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅30μmのライン状パターンを有するコア層を形成した。次いで、150℃で60分間加熱して熱硬化させた。

上部クラッド層の形成

上記したコア層と下部クラッド層との上面に、光硬化性樹脂組成物(3) 100g(固形分)とエピコートEP-828EL(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名) 10gとの配合物をシリコン基板の表面上にスピンコート法により塗布し、波長365nm、照度10mW/cm²の紫外線を100秒間照射して、厚さ40μmの上部クラッド層を得た。次いで、150℃で60分間加熱して熱硬化させた。

【0104】

その結果：伝送損失は○、コア部窪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は△、作業性は△であった。

【0105】

実施例9

光導波路の形成

下部クラッド層の形成

光硬化性樹脂組成物(3) 100g(固形分)とエピコートEP-828EL(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名) 10gとの配合物により得られた光硬化性ドライフィルムをシリコン基板の表面上に常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、波長365nm、照度10mW/cm²の紫外線を100秒間照射して、厚さ40μmの下部クラッド層を得た。次いで、150℃で60分間加熱して熱硬化させた。

コア層の形成

光硬化性樹脂組成物 (1) 100 g (固形分) とエピコート EP-828EL (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名) 10 g との配合物により得られた光硬化性ドライフィルムを下部クラッド層の上に常圧熱ロール圧着法 (温度: 100℃) にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。次に幅 30 μm のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、放射線硬化させた。次に放射線照射した樹脂組成物層を有する基板を 1.8% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH) からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅 30 μm のライン状パターンを有するコア層を形成した。次いで、150℃で 60 分間加熱して熱硬化させた。

上部クラッド層の形成

上記したコア層と下部クラッド層との上面に、光硬化性樹脂組成物 (3) 100 g (固形分) とエピコート EP-828EL (ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名) 10 g との配合物により得られた光硬化性ドライフィルムを常圧熱ロール圧着法 (温度: 100℃) にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の上部クラッド層を得た。次いで、150℃で 60 分間加熱して熱硬化させた。

【0106】

その結果: 伝送損失は○、コア部窪みは○、コア形状の精度は○、コア部の被覆性は○、作業性は○であった。

【0107】

比較例 1

光導波路の形成

下部クラッド層の形成

光硬化性樹脂組成物 (3) をシリコン基板の表面上にスピンコート法により塗布し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の下部クラッド層を得た。

コア層の形成

次に光硬化性樹脂組成物 (4) を下部クラッド層の上にスピンコート法により塗布し、80℃で 30 分間乾燥させた。次に幅 30 μm のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、放射線硬化させた。次に放射線照射した樹脂組成物層を有する基板を 1.8% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH) からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物の未露光部を溶解させた後、乾燥させた。このようにして幅 30 μm のライン状パターンを有するコア層を形成した。

上部クラッド層の形成

上記したコア層と下部クラッド層との上面に、光硬化性樹脂組成物 (3) をシリコン基板の表面上にスピンコート法により塗布し、波長 365 nm、照度 10 mW/cm² の紫外線を 100 秒間照射して、厚さ 40 μm の下部クラッド層を得た。

【0108】

その結果: 伝送損失は○、コア部窪みは○、コア形状の精度は×、コア部の被覆性は×、作業性は△であった。

伝送損失: ○は 0.4 dB/cm 以下で良好なもの、×は 0.4 dB/cm を超えるもので劣るもの。

伝送損失は光導波路に波長 589 nm の光を一端から入射させ、そして、他端から出射する光量を測定することにより、単位長さ当たりの損失をカットバック法により求めた。

コア部窪み (*): ○はコア部の凸部における窪み部と上部クラッド層との間に隙間がないもの、×は隙間を発生したものや有機溶剤系においてはワキ、泡を発生したもの。

コア形状の精度: ○はコア層が上部クラッド層により変形していないもの、×はコア層が上部クラッド層により変形したもの。

コア部の被覆性：○は上部クラッド層がコア部の凸部に十分な膜厚で確保しているもの、△は上部クラッド層がコア部の凸部の膜厚が少し薄いもの、×は上部クラッド層がコア部の凸部に被覆された膜厚が薄く劣るもの。

【0109】

作業性：○は全体を通して光導波路の形成が容易で簡単なもの、△は全体を通して光導波路の形成が少し複雑なもの、×は全体を通して光導波路の形成が複雑なもの。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明は、光集積回路、光変調器、光スイッチ、光コネクタ、光分岐結合、薄膜デバイスと光ファイバーとの結合などに使用される光導波路の材料として適用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光導波路用光硬化性樹脂組成物を開発する。

【解決手段】 ポリイソシアネート化合物 (a)、カルボキシル基含有ポリオール (b)、水酸基含有不飽和化合物 (c) 及び必要に応じてポリオール (d) とを反応させてなるカルボキシル基含有不飽和樹脂 (A) を必須成分として含有し、ポリイソシアネート化合物 (a) が、分子中に芳香族環を含むポリイソシアネート化合物であって、水酸基含有不飽和化合物 (c) が、1分子中に1個の水酸基と1個の不飽和基を含有する不飽和化合物 (c-1)、1分子中に1個の水酸基と2個以上の不飽和基を含有する不飽和化合物 (c-2)、1分子中に2個以上の水酸基と1個の不飽和基を含有する不飽和化合物 (c-3)、1分子中に2個以上の水酸基と2個以上の不飽和基を含有する不飽和化合物 (c-4) である光導波路用光硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 4 9 8 2 6
受付番号	5 0 4 0 0 3 0 3 9 7 9
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 6 年 2 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 16 年 2 月 25 日

特願 2 0 0 4 - 0 4 9 8 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 4 0 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号

氏 名

関西ペイント株式会社